Ueber

arsenhaltige Verbindungen des Para-Xylols.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Hermann Pasel

aus Buxtehude.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seinem lieben Vetter

dem

Herrn Director A. F. Silomon

in Dresden

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0003

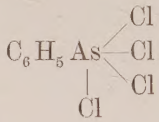
Einleitung.

Seit Wöhler's unsterblicher Entdeckung, aus anorganischem cyansaurem Ammonium den im Organismus vorkommenden Harnstoff syntetisch darzustellen, ist es von jeher das Bestreben aller Chemiker gewesen, die Kluft zwischen der alten sogenannten anorganischen und der organischen Chemie zu überbrücken und die Elemente beider derart mit einander zu verbinden, dass der frühere grelle Gegensatz vollständig verschwunden ist. Einen grossen Antheil an diesem Fortschritt trägt die Darstellung der sogenannten metallorganischen Verbindungen und derjenigen der den Metallen ähnlichen Elemente mit organischen Radikalen. Derartige Verbindungen, wie Zinkäthyl, Quecksilberäthyl und organische Phosphorverbindungen wurden zuerst in der aliphatischen Reihe erhalten. In der aromatischen Reihe stellten zuerst Dreher und Otto das Quecksilberdiphenyl dar, mit dessen Hülfe es später Michaelis gelang, die aromatischen Arsenverbindungen zu erhalten.

Den Ausgangspunkt für diese war das Monophenylarsenchlorür: $(C_6H_5)AsCl_2$, oder das Phenylchlorarsin, das von ihm durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Arsentrichlorid am Rückflusskühler erhalten wurde. Dieses Phenylarsenchlorür addirte leicht zwei Atome Chlor,

tauschte O und ebenso S gegen Cl ein, war überhaupt sehr reactionsfähig.

Durch Addition von Chlor zum Phenylarsenoxyd wurde das Oxychlorid $(C_6H_5AsOCl_2)_2$, aus diesem oder dem Phenylarsentetrachlorid



die wichtige Phenylarsinsäure:

$$C_6H_5AsO(OH)_2.$$

Durch weitere Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phenylarsenchlorür entstand das Diphenylarsenchlorür, das im Jahre 1878 von Michaelis und La Coste näher untersucht wurde.

Dieselben stellten auch das Diphenylarsintrichlorid:

$$(C_6H_5)_2AsCl_3,$$

die Diphenylarsinsäure:

$$(C_6H_5)_2AsO(OH)$$

und die tertiären Arsine:

$$(C_6H_5)_2AsCH_3$$

dar, mit denen sich später Michaelis und Link eingehender beschäftigten.

Von den Tritolylverbindungen sind nur die der Meta- und Para-Reihe näher bekannt. Die Ortho-Verbindung bildet sich nach Michaelis und La Coste wahrscheinlich beim Erhitzen des o-Tolylarsenoxyds, konnte jedoch nur als harzartige Substanz erhalten werden.

Die p-Verbindung wurde von Hosseus[1] näher untersucht. Sie bildet grosse wasserhelle Tafeln, welche bei 146° schmelzen, sich ziemlich leicht in Aether und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem und heissem Alkohol lösen, aus dem sie sich gut umkrystallisiren liessen.

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

Mit den Halogenen verband sich das Tritolylarsin ziemlich schwer; von den Chloradditionsproducten liess sich am leichtesten das Hydroxylchlorid:

$$(C_7H_7)_3As<\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$$

erhalten, indem Chlor in eine Chloroformlösung geleitet wurde, von den Bromadditionsproducten das Dibromid:

$$(C_7H_7)_3As<\begin{matrix}Br\\Br,\end{matrix}$$

das analog erhalten wurde. Auf Zusatz der berechneten Menge Schwefel zu einer Schwefelkohlenstoff-Lösung entstand das Tritolylarsinsulfid:

$$(C_7H_7)_3As=S.$$

Tritolylarsinquecksilberchlorid

$$(C_7H_7)_3AsHgCl_2$$

entstand durch Einwirkung von Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung auf eine Lösung von Tritolylarsin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Mit überschüssigem Jodmethyl in der Siedehitze behandelt, wurde das Tritolylmethylarsoniumjodid:

$$(C_7H_7)_3As<\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$$

erhalten, und hieraus durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd und Wasser das Hydroxyd:

$$(C_7H_7)_3As<\begin{matrix}OH\\CH_3,\end{matrix}$$

beim Behandeln mit HCl ging letzteres in das Chlorid über:

$$(C_7H_7)_3As<\begin{matrix}Cl\\CH_3.\end{matrix}$$

Nitriren liess sich das Tritolylarsin ebenfalls, und zwar mit Salpeter-Schwefelsäure; es entstand so das Trinitrotritolylarsinoxyd. Durch Reduction dieser Verbindung mittelst Zinn- und Salzsäure resultirte das Triamidotritolylarsin und durch Auflösen des Amids in Essigsäureanhydrid und Zusatz von Wasser fiel die Acetylverbindung als schöner weisser Körper aus.

Analog der Para-Verbindung stellte Eisenlohr[1] die Meta-Verbindung dar; sie bildet schön ausgebildete, prismatische, zum Theil auch tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 96° C; in Eisessig, Benzol, Chloroform, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist das m-Tritolylarsin löslich, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser, durch concentrirte Schwefelsäure wird es gelöst und beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf eine Lösung in Chloroform wurde das m-Tritolylarsinoxychlorid resp. Oxybromid erhalten. Wie bei der p-Verbindung, so entstand auch bei der Meta- auf Zusatz von Quecksilberchlorid das m-Tritolylarsinquecksilberchlorid:

$$(CH_3C_6H_4)_3As<\begin{matrix}Cl\\HgCl.\end{matrix}$$

Durch Erwärmen mit überschüssigem Brom unter Wasser und Kochen mit Natronlauge bis zur Entfärbung erhielt er das m-Tritolylarsinoxyd:

$$(CH_3C_6H_4)_3As=O.$$

Ferner bildet die Para-Verbindung mit Jodäthyl, Propyljodid, Isopropyljodid und Benzylchlorid die Arsonium-Verbindungen. Das m-Tritolylarsin hat demnach das grösste Additionsvermögen der bis jetzt untersuchten tertiären Arsine mit aromatischen Resten. Es hat im Gegensatz zu anderen analogen Verbindungen die Eigenschaft, Jodmethyl schon in der Kälte zu addiren.

Ein Triphenylarsin wurde zuerst von Michaelis und La Coste durch Erhitzen von Monophenylarsenoxyd auf 180—200° erhalten, indem dieses sich zu Arsentrioxyd und dem genannten Arsin umlagert:

$$3C_6H_5AsO=(C_6H_5)_3As+As_2O_3.$$

Das Triphenylarsin verbindet sich mit dem Chlor zu Triphenylarsinchlorid:

$$(C_6H_5)_3AsCl_2,$$

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1893.

das mit Alkalien in das Hydroxyd übergeht:

$$(C_6H_5)_3AsO(OH)_2,$$

mit H_2S in das Sulfid:

$$(C_6H_5)_3AsS.$$

R. Philips[1] zeigte, dass sich das Triphenylarsinoxyd auch nitriren liess, und das so erhaltene Trinitrotriphenylarsinoxyd: $[C_6H_4(NO_2)]_3AsO$ zu den Triamidotriphenylarsin:

$$(C_6H_4NH_2)_3As$$

reducirt wurde.

Auch eine gute krystallisirende Acetylverbindung dieses Amins:

$$(C_6H_4NHCOCH_3)_3As$$

liess sich erhalten.

Aus dem Tritolylarsin:

$$(C_7H_7)_3As$$

wurden durch Michaelis und La Coste auf demselben Wege wie bei den Phenyl-Verbindungen die Monotolylarsine dargestellt. Dieselben verhielten sich genau wie die Phenyl-Verbindungen. So giebt z. B. das Tolylarsenchlorür durch Cl-Aufnahme das Tetrachlorid:

$$C_6H_4CH_3AsCl_4$$

und dieses zersetzte sich mit Wasser zur Tolylarsinsäure:

$$CH_3C_6H_4-AsO(OH)_2.$$

Michaelis und Paetow erhielten auf gleiche Weise die den Tolylverbindungen isomere Benzylverbindung, vor allem das Tribenzylarsin:

$$(C_6H_5CH_2)_3As,$$

von denen sie auch mehrere Derivate darstellten, wie z. B. die Dibenzylarsinsäure:

$$(C_6H_5CH_2)AsOOH.$$

La Coste beschreibt in seiner Habilitationsarbeit: „Ueber Benzarsinsäuren und deren Derivate“ die von ihm

[1] Berichte XIX, 1031.

dargestellten Derivate der Tolyl-Arsen-Verbindungen, deren CH_3-Gruppen oxydirt sind, die er als:

$$AsO<\begin{matrix}C_6H_4COOH\\(OH_2)\end{matrix} = \text{Monobenzarsinsäure},$$

$$AsO<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)_2\\OH\end{matrix} = \text{Dibenzarsinsäure},$$

$$AsO(C_6H_4COOH)_3 = \text{Tribenzarsinsäure}$$

bezeichnet.

Durch Reduction dieser Säuren erhielt er die benzarsenige Säure:

$$As<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)\\(OH)_2,\end{matrix}$$

die Dibenzarsenige Säure:

$$As<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)_2\\(OH)\end{matrix}$$

und die tribenzarsenige oder Arsentribenzoësäure:

$$As(C_6H_4COOH)_3.$$

Ebenso erhielt La Coste auch die beiden entsprechenden Jodüre:

$$As<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)_2\\J\end{matrix}$$

$$As<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)\\J_2.\end{matrix}$$

Weitere Arsine höherer Benzolhomologe stellten Michaelis und Seemann[1] in der Xylolreihe dar und zwar die des Meta-Xylols.

Als Ausgangspunkt wurde das Meta-Quecksilberdixylyl, das schon vorher von Dreher und Otto dargestellt und genau beschrieben war, gewählt. Aus diesem wurde durch Erhitzen mit überschüssigem Arsentrichlorid das Mono-Arsenchlorür, erhalten, von dem sie verschiedene Abkömmlinge, wie das Tetrachlorid, das Oxychlorid und das Oxyd darstellten. Aus allen Mono-Verbindungen, in denen das Arsen 5werthig auftritt, erhielten

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

sie durch Umsetzung mit H_2O die Xylylarsinsäure, die sich nitriren liess. Durch Reduction mit phosphoriger Säure erhielten sie das Arsenoxylol, durch H_2S das Sulfid und durch Oxydation einer CH_3-Gruppe die Toluarsinsäure, während die Existenz einer Phtaloarsinsäure, die durch weitere Oxydation einer CH_3-Gruppe entstehen soll, fraglich ist.

Da nun über die entsprechende Para-Verbindung der Xylolreihe noch nicht gearbeitet war, so machte ich es mir, auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis, zur Aufgabe, die Einwirkung von Arsentrichlorid auf die Para-Verbindung näher zu untersuchen.

Experimenteller Theil.

Das Monoxylylarsendichlorid darzustellen, versuchte ich nach Angaben von Seemann, indem ich auf Quecksilberdixylyl die berechneten Mengen Arsentrichlorid einwirken liess.

Ich stellte mir zu diesem Zweck das von Dreher und Otto und von Weller näher beschriebene Quecksilberdixylyl dar, das schon vorher von Jacobsen als Nebenproduct bei der Darstellung der Isoxylylsäure erhalten worden war. Das Para-Xylol wurde nach Vorschrift bromirt und der zwischen 238—240° übergehende Theil, der aus reinem Parabromxylol bestand, benutzt. Zur Verwendung wurde es in technischem Xylol gelöst, zur Beschleunigung der Reaction etwas Essigäther zugesetzt und mit der doppelten Menge des berechneten, frisch bereiteten Natriumamalgams 24 Stunden auf eine Temperatur von 150—160° am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, im Oelbade erhitzt.

Der Procentgehalt des Amalgams übte keinen Einfluss auf die Ausbeute, wie verschiedene Versuche zeigten, doch musste dasselbe ganz frisch bereitet verwandt werden.

Nach 24 Stunden war die Reaction beendet und wurden von 100 g Parabromxylol ca. 10 g Quecksilberdixylyl erhalten.

Nun erhitzte ich ein Gemisch von 10 g $Hg(C_8H_9)_2$ und 75 g Arsentrichlorid (letzteres wurde vorher fractionirt und der bei 135° übergehende Theil verwandt) ½ Stunde auf dem Sandbade zum Sieden.

Es schieden sich beim Erkalten am Rande des Gefässes weisse Nadeln aus, die später als $HgCl_2$ constatirt wurden. Am anderen Morgen konnte ich die überstehende Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen gebräunt hatte, leicht abgiessen. Der weisse krystallinische Rückstand bestand meistens aus $HgCl_2$, welches sich, nachdem das anhaftende Arsentrichlorid durch Petroläther abgewaschen war, fast vollständig in Wasser löste, worin $HgCl(C_8H_9)$ unlöslich ist.

Es hätte nun die Einwirkung nach folgender Gleichung stattfinden können:

$$AsCl_3 + Hg(C_8H_9)_2 = C_8H_9AsCl_2 + Hg\begin{matrix}Cl\\C_8H_9\end{matrix}$$

oder auch:

$$2\,AsCl_3 + Hg(C_8H_9)_2 = 2\,AsCl_2C_8H_9 + HgCl_2$$

oder:

$$AsCl_3 + Hg(C_8H_9)_2 = HgCl_2 + AsCl(C_8H_9)_2.$$

Ersterer Vorgang schien jedoch wegen der Menge des ausgeschiedenen Quecksilberchlorids ausgeschlossen.

Die abgegossene Flüssigkeit wurde nun fractionirt; nachdem alles Arsenchlorid übergegangen war, stieg das Thermometer rapide auf 250° und dann langsam bis 300°. Der Siedepunkt des Monoxylylarsindichlorids liegt aber, wie ich später feststellte, bei 285°, die Ausbeute war aber für nähere Untersuchung zu gering. Bemerkenswerth ist noch, dass sich der Fractionskolben bei ca. 250° weiss beschlug und sich allmählich arsenige Säure ausschied.

Nun wandte ich grössere Mengen an und trug unter

Umschütteln ca. 20 g Quecksilberdixylyl in 200 g ebenfalls vorher fractionirtes Arsentrichlorid ein; den Kolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Chlorcalciumrohr versehen war, liess ich nun bei gewöhnlicher Temperatur ca. 20 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen.

Die überstehende Flüssigkeit bräunte sich wieder, und nachdem ich vom ausgeschiedenen Quecksilberchlorid abfiltrirt hatte, fractionirte ich den gesammten Kolbeninhalt.

Es destillirte bis ca. 160° fast reines Arsentrichlorid, welches zur Füllung neuer Röhren benutzt wurde, von 160—200° eine wasserhelle Flüssigkeit, von 220—252° ebenfalls eine wasserhelle, bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit, von 252° fast reines Mono-Xylylarsenchlorür.

Die erste Fraction, 220—252°, blieb flüssig und wurde aufgehoben, die zweite Fraction erstarrte aber gleich und wurde versucht, dieselbe, da sie von einer grossen Menge verharzter Substanz braun gefärbt war, umzukrystallisiren.

Eigenschaften.

Die gefundene Substanz war löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Petroläther. Ich erzielte aber nur aus letzterem schöne weisse, strahlige, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die bei 63° schmolzen. Beim Auflösen blieb ein weisses Pulver zurück, das anscheinend aus Arsentrioxyd bestand.

0,1025 g der trockenen Substanz wurden mit $AgNO_3$ aus schwach alkoholischer Lösung gefällt und gaben:

$$0{,}1180\ AgCl = 0{,}0291\ Cl.$$

Der Körper hatte also folgende Zusammensetzung:

$$AsCl_2(C_8H_9).$$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_9 As Cl_2$	
28,28 % Cl	28,38 % Cl.

Nach vorstehender Berechnung hatte ich es also mit dem gewünschten Monoparaxylylarsindichlorid zu thun, doch waren die Ausbeuten zu gering, deshalb versuchte ich, den Körper auf eine andere Weise darzustellen, indem ich das Quecksilberdixylyl umging und nun zuerst p-Trixylylarsin nach Vorschrift von Michaelis und Heine dargestellte.

In einem geräumigen Kolben wurden 20 g frisch fractionirtes Arsentrichlorid, 61 g Parabromxylol in ätherischer Lösung und 30 g fein geschnittenes Natrium gebracht (es muss genau darauf geachtet werden, dass alle Ingredienzen vollständig wasserfrei sind!), der Kolben mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr verbunden und 36 Stunden unter beständigem Kühlen stehen gelassen.

Der als Lösungsmittel dienende Aether wurde wie gewöhnlich über Chlorkalcium getrocknet und über Natrium destillirt.

Nach dem Abfiltriren von dem meist zu einem schwarzen Pulver zerfallenen Natrium und Auswaschen desselben mit wasserfreiem Aether, wurde letzterer fast ganz abdestillirt, beim Verdunsten des im Kolben gebliebenen Aethers blieb dann das Trixylylarsin als eine gelbe krystallinische Masse zurück, die aus schönen gelben, zu Rosetten vereinigten Nadeln bestand. Das Paratrixylylarsin ist mit einem eigenthümlichen aromatischen Geruch behaftet. Es löst sich leicht in Aether, Petroläther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, und ist unlöslich in Salzsäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 157 °.

Die Ausbeute betrug ca. 68 % der theoretischen. Die Reaction verläuft vielleicht in zwei Phasen: zunächst bildet sich aus Arsentrichlorid und Natrium das Chlornatrium und Arsennatrium, welches dann weiter auf das

Parabromxylol unter Bildung von Trixylylarsin und Chlornatrium einwirkt, gemäss folgender Gleichungen:

$$3\,C_6H_3(CH_3)Br + AsCl_3 + 6\,Na = 3\,NaCl + 3\,NaBr + [C_6H_3(CH_3)_2]_3As.$$

Das Mono-p-Xylylarsindichlorid.

Das Trixylylarsin verwandte ich direct ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Mono-p-xylylarsindichlorid, indem ich je 10 g von demselben mit der 4- bis 5fachen Menge frisch fractionirtem Arsentrichlorid in Druckröhren brachte und diese 60 Stunden auf 230° erhitzte. Letztere Temperatur durfte nicht überschritten werden, da sonst, wie die Versuche zeigten, der ganze Röhreninhalt verkohlte.

Der gesammte braune Inhalt der Röhren wurde nun im luftverdünnten Raum bei 320 mm Druck destillirt. Nachdem alles Arsentrichlorid übergegangen war, zeigte das Thermometer die grösste Zeit hindurch 210—220°, stieg aber zum Schluss plötzlich auf 285°, und zwar erstarrte die zuerst übergegangene Fraction nur bei Eiskühlung, die zweite jedoch sofort zu einem schmutzig weissen Krystallbrei, der, in Petroläther gelöst, schöne weisse, beinahe millimeterlange Nadeln, die strahlig und büschlig an einander gereiht waren und an der Luft etwas rauchten, was wahrscheinlich herrührte von noch etwas anhaftendem Arsentrichlorid, oder auch bedingt war dadurch, dass sie an der Luft Feuchtigkeit anzogen und dann Salzsäure entweichen liessen. Die Krystalle lösten sich in kaltem Wasser gar nicht, in heissem Wasser sehr schwer und nur theilweise, jedoch in Aether sehr leicht.

Mit kaltem Wasser setzt sich der Körper langsam, mit warmem, besonders bei Gegenwart von Alkalien, sehr leicht zum Oxyd um.

Die Reaction scheint demnach in zwei Richtungen zu verlaufen und zwar:

$$[C_6H_3(CH_3)_2]_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_8H_9AsCl_2.$$

Dann aber wirken das Trixylylarsin und Arsenchlorür unter Abspaltung von Arsen und Salzsäure auf einander ein, bei gleichzeitiger Bildung von hochchlorirten Benzolen. Die Salzsäure reagirt dann bei dem herrschenden hohen Druck mit Trixylylarsin oder Xylylarsenchlorür, dieselben zu Xylol und Arsenchlorür umsetzend:

$$(C_8H_9)_3As + 3HCl = 3C_8H_{10} + AsCl_3$$
$$C_8H_9AsCl_2 + HCl = C_8H_{10} + AsCl_3.$$

0,1356 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt:

0,1890 CO_2 = 0,0515 C
0,0446 H_2O = 0,0049 H.

Berechnet für: $C_8H_9AsCl_2$	Gefunden:
C = 38,27 %	37,96 %
H = 3,59 %.	3,61 %.

Eine Arsenbestimmung gab folgende Resultate:

0,3340 g Substanz gaben 0,2081 As_2S_5 = 0,10069 As.

Berechnet:	Gefunden:
As = 29,88 %.	30,15 %.

Das Tetrachlorid.

In einem genau tarirten weithalsigen Erlenmeier-schen Kolben wurde auf eine gewogene Menge des Chlorürs ein Chlor-Strom geleitet. Die weissen Krystalle schmolzen unter Warmwerden des Gefässes zu einer braunen Masse, die beim Erkalten wieder krystallinisch wurde. Das überschüssige Chlor wurde dann durch einen CO_2-Strom entfernt und der Kolben wieder gewogen; dann wurde das Tetrachlorid sofort in Alkohol gelöst und einer Chlor-Bestimmung unterworfen.

Glas und Xylylarsenchlorür: 30,4125
Glas ab: 30,1465
Substanz: 0,2660

2. Wägung: 30,4810
ab: 30,4125
0,0685 Cl Zunahme.

0,0685 Cl Zunahme gefunden
0,0752 Cl „ berechnet.

Diese 0,3345 g Tetrachlorid ergaben nun:
0,5926 g Ag.Cl = 0,1465 Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsCl_4$	
44,09 % Cl.	43,79 % Cl.

Um die Eigenschaften des Tetrachlorids näher zu untersuchen, stellte ich mir auf demselben Wege noch eine kleine Menge dar; es zersetzt sich sehr leicht, zumal wenn Wasser und feuchte Luft hinzutritt, und geht erst in das Oxychlorid und dann in die Säure über. Es ist in Petroläther und Alkohol löslich, jedoch krystallisirt aus ersterer Lösung das Oxychlorid aus, wie mir nachher der Schmelzpunkt zeigte. Brom und Jod scheinen bis zu einem gewissen Grade addirt zu werden, doch stimmten die angestellten Analysen auf die entsprechenden Verbindungen nicht genau.

Monoxylylarsinoxyd.

C_8H_9AsO.

Wie schon vorher erwähnt, setzt sich das Monoxylylarsindichlorid leicht durch Kochen mit Alkalien zum Oxyd um. Es wurde also eine kleine Menge $C_8H_9AsCl_2$ und Na_2CO_3 in Wasser auf dem Dampfbade erwärmt, nach einer Stunde schied sich eine ölige, klebrige Masse aus, die, mit Alkohol, Aether, Benzol behandelt, sich nicht umkrystallisiren liess, sondern stets wieder klebrig wurde; nachdem ich sie ca. eine Woche im Schwefelsäure-Exsiccator hatte stehen lassen, wurde sie fest, war aber zu keiner Bestimmung zu verwenden. Darauf verwandte ich die bei der Destillation des Chlorürs aufbewahrte Fraction 180—220°. Ich übergoss dieselbe mit Wasser, das noch in reichlicher Menge vorhandene Arsentrichlorid wurde zur arsenigen Säure umgesetzt und ging in Lösung, während sich das Oxyd am Boden als gelblich weisser

Körper abschied, der aber auch nicht zur Analyse gebraucht werden konnte.

Das Oxyd oder das Chlorid wurde nun in Alkohol gelöst und diese mit Eis gekühlte Lösung in ebenfalls stark gekühltes Wasser langsam hineingegossen; allmählich schied sich das Oxyd als ganz reiner, weisser, flockiger Körper ab, der in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich war, in Aether fast gar nicht, und sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten wieder ausschied.

Bei der Schmelzpunktbestimmung fängt es bei 159° an zu sintern und ist bei 165° vollständig geschmolzen.

Der Vorgang bei der ersten Darstellung mit kohlensaurem Natron ist folgender:

$$C_8H_9AsCl_2 + Na_2CO_3 = C_8H_9AsO + 2NaCl + CO_2.$$

Der zweite Process findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_8H_9AsCl_2 + H_2O = 2HCl + C_8H_9AsO.$$

0,2532 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt:

$$0{,}4536\ CO_2 = 0{,}1237\ C \text{ und}$$
$$0{,}1128\ H_2O = 0{,}0125\ H.$$

0,3690 g Oxyd ergaben nach dem Glühen mit Natronkalk, Lösen mit HCl, durch H_2S gefällt:

$$0{,}2900\ As_2S_5 = 0{,}1407\ g\ As.$$

Berechnet für: C_8H_9AsO.	Gefunden:
C = 48,97 %	48,85 %
H = 4,59 %	4,93 %
As = 38,25 %	37,99 %.

Xylylarsinjodid.

$C_8H_9AsJ_2$.

Aus amorphem Phosphor, Jod und Wasser wurde Jodwasserstoffsäure frisch bereitet und dann fractionirt, der bei 127° übergehende Theil zur Verwendung gebracht; 10 ccm dieser frisch bereiteten Jodwasserstoffsäure wurden

mit 1,5 g Monoxylylarsinoxyd vorsichtig erwärmt, beim Erkalten schied sich ein gelber fester Körper unten am Boden aus, der auf Thonplatten getrocknet wurde. Das Jodid löste sich in Alkohol, Aether und Benzol, war aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten, in Wasser war es vollkommen unlöslich. Da der Körper an sich aber gleichmässig und rein gelb aussah, verwandte ich ihn zur Analyse.

0,1970 g desselben gaben mit der entsprechenden Menge $AgNO_3$ und chlorfreier HNO_3 versetzt, im zugeschmolzenen Rohre erhitzt:

$$0{,}2125\ AgJ = 0{,}1146\ J.$$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsJ_2$	
58,5 % J.	58,1 % J.

Das Jodid schmilzt bei 45°.

Xylylarsinbromid.

$C_8H_9AsBr_2$.

Analog der Jodwasserstoffsäure stellte ich mir Bromwasserstoffsäure dar und fractionirte dieselbe. Der bei 126° übergehende Theil kam zur Verwendung. In einem Kolben wurden wiederum 10 ccm Bromwasserstoffsäure mit ca. 1,0 g Monoxylylarsinoxyd zusammengebracht und vorsichtig erwärmt. Nachdem ich das Gemisch eine ziemliche Zeit unter Eis gekühlt hatte, fiel ein gelbbrauner Körper aus, der auf Thonplatten getrocknet wurde. Da der Körper nicht gleichmässig braun aussah, versuchte ich ihn umzukrystallisiren und zu reinigen, was mir aber weder durch Alkohol, Aether, noch durch Benzol oder andere Lösungsmittel gelang.

Der Schmelzpunkt lag bei 47°.

0,1556 g des Präparates mit der entsprechenden Menge $AgNO_3$ und chlorfreiem HNO_3, im eingeschlossenen Rohr erhitzt, gaben:

$$0{,}1315\ AsBr = 0{,}05595\ Br.$$

Berechnet:	Gefunden:
47,05 % Br	35,9 % Br
47,05 % Br.	40,35 % Br.

Da beim Oeffnen des Exsiccators stets der Geruch nach H Br bemerkbar wurde, so ist anzunehmen, dass die geringste Spur Feuchtigkeit genügte, um das Bromid zu zersetzen, so dass eine genaue Analyse nicht erhalten werden konnte.

Monoxylylarsinoxychlorid.

$C_8 H_9 As O Cl_2$.

In einen genau tarirten weithalsigen Kolben wurde zu 0,2575 g Monoxylylarsinoxyd ein Chlorstrom geleitet. Das Oxyd schmolz ebenso wie das Chlorür bei der Darstellung vom Tetrachlorid zu einer braunen Masse, die beim Erkalten erstarrte. Das gebildete Monoxylylarsinoxychlorid löste sich in Aether und Alkohol, ich erhielt jedoch aus verdünntem Alkohol die besten Krystalle in Gestalt von ziemlich langen weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 178 ° hatten.

Die angewandte Menge des Monoxylylarsinoxychlorid nahmen 0,09116 Chlor auf, während der Formel nach 0,09326 Cl addirt werden mussten.

Monoxylarsinsulfid.

$C_8 H_9 As S$.

In eine alkoholische Lösung von Monoxylylarsenchlorür oder Oxyd wurde $H_2 S$ eingeleitet. Es fiel gleich, da das Sulfid in Alkohol nur wenig löslich ist, als ein weisser flockiger Körper aus, der in Aether und Petroläther nicht löslich war. Mit Aether gereinigt, schied er sich in ziemlich langen gelben Nadeln ab. Das Sulfid war in Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich, doch verharzten diese Lösungen bald.

Der Schmelzpunkt lag bei 188 °.

Eine Verbrennung mit Bleichromat ergab:

$0{,}3038\ CO_2 = 0{,}08285\ C.$

0,1837 g Substanz lieferten:

$0{,}0757\ H_2O = 0{,}00841\ H.$

Berechnet für:	Gefunden:
C_8H_9AsS	
$C = 45{,}28\ \%$	$45{,}10\ \%$
$H = 4{,}25\ \%$.	$4{,}50\ \%$.

Eine Schwefelbestimmung durch Oxydation mit rauchender HNO_3 im eingeschlossenen Rohr und Fällen mit heisser $BaCl_2$-Lösung lieferte folgende Resultate:

Angewendet wurden:

$0{,}1740\ g\ C_8H_9AsS.$

Diese ergaben:

$0{,}1923\ BaSO_4 = 0{,}0264\ S.$

Berechnet für:	Gefunden:
C_8H_9AsS	
$15{,}09\ \%$ S.	$15{,}17\ \%$ S.

Monoxylylarsindisulfid.

$C_8H_9AsS_2$.

In einem Erlenmeier'schen Kolben löste ich 2 g Monoxylylarsinsäure in NH_3 auf, versah den Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Korken, einem Steigerohr und einem Gaszuleitungsrohr; durch letzteres leitete ich ca. 5 Minuten H_2S ein und fällte dann mit HCl. Es entstand ein schneeweisser flockiger Niederschlag. Nun verkorkte ich den Kolben und liess ihn eine Zeit lang stehen. Am anderen Morgen filtrirte ich den Niederschlag ab, wusch ihn aus und trocknete ihn auf Thonplatten; derselbe war löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, in Aether fast gar nicht.

Zur Reinigung von anhaftendem Schwefel löste ich das Disulfid am besten in Benzol, doch konnte ich es leider auch hierbei nicht krystallinisch erhalten, welche

Eigenschaft übrigens die meisten Disulfide der aromatischen Arsenverbindungen besitzen.

Das Disulfid fing bei 80° an zu sintern und war bei 95° geschmolzen.

Eine Schwefelbestimmung durch Oxydation mit HNO_3 und Fällen mit heissem $BaCl_2$ lieferte folgende Resultate:

0,1283 $C_8H_9AsS_2$ gaben:

0,2420 $BaSO_4$ = 0,0332 S.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsS_2$	
S = 26,22 %	25,87 %

Mono-p-Xylylarsinsäure.

$C_8H_9AsO(OH)_2$.

In einem geräumigen Kolben wurden 20 g Xylylarsinchlorür und 200 ccm Wasser auf einer Asbestplatte erhitzt und in diese heisse Lösung unter öfterem Umschütteln ein beständiger Chlorstrom geleitet. Das Chlorür schmolz zu einer braun-weissen, öligen Masse, die sich nach etwa 2 Stunden vollständig löste und beim Erkalten die reine schneeweisse Säure krystallinisch ausfallen liess. Die Säure war löslich in Alkohol, in Aether schwerer, in heissem Wasser löste sie sich ebenfalls, schied sich aber beim Erkalten wieder beinahe vollständig aus; in Alkalien löste sie sich gleichfalls, indem sie mit denselben Salze bildete. In ein Reagensglas gebracht und erhitzt, verpuffte sie leicht.

Der Vorgang bei der Darstellung ist folgender:

1. $C_8H_9AsCl_2 + 2Cl = C_8H_9AsCl_4$.
2. $C_8H_9AsCl_4 + H_2O = C_8H_9AsOCl_2 + 2HCl$.
3. $C_8H_9AsOCl_2 + 2H_2O = C_8H_9AsO(OH)_2 + 2HCl$.

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 223°.

0,1366 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben folgende Resultate:

0,2108 CO_2 und 0,0606 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO(OH)_2$	
H = 4,78 %	4,90 %
C = 41,73 %.	42,02 %.

Die Salze, die ich aus der Monoxylylarsinsäure darstellte, zeigten alle kein Krystallisationsvermögen, sie fielen sehr leicht aus ganz neutralen Lösungen aus und waren in Wasser unlöslich. So gab z. B. Cobaltlösung einen schön violetten, Platinchlorid einen gelben Niederschlag; durch Zusatz von Quecksilberoxydullösung fiel ein weisses beständiges Oxydulsalz, Quecksilberoxydlösungen fällten ein Salz, das sich bald zersetzte. Die gut charakterisirten Salze seien im Folgenden beschrieben.

Silbersalz.

$C_8H_9AsO(OAg)_2$.

Die Säure wurde in ganz verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung genau neutralisirt und mit $AgNO_3$ versetzt, erst auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak fiel das Salz als weisser Niederschlag aus. Die Fällung musste in einem braunen Becherglas vorgenommen und nachher das zu trocknende Salz möglichst vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich sehr leicht zersetzte und sich dann violett färbte.

Analyse: 0,2820 g Substanz wurden mit HNO_3 zersetzt und dann mit HCl das Silber gefällt. Ich erhielt folgende Zahlen: 0,1828 AgCl = 0,1375 Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO(OAg)_2$	
Ag = 48,64 %.	48,75 %.

Bleisalz.

$C_8H_9AsO_3Pb$.

Zu der neutralen Lösung der Säure gab ich unter Umrühren eine Lösung von essigsaurem Blei. Es entstand

sofort ein schneeweisser Niederschlag, der nach dem Absetzen abgesaugt und getrocknet wurde.

Bei der Analyse resultirten folgende Zahlen:

0,4990 g Substanz gaben nach Versetzen der salpetersauren Lösung mit H_2SO_4 und Alkohol:

$$0{,}3272\ PbSO_4 = 0{,}2358\ Pb.$$

Berechnet für:	Gefunden:
Pb = 47,51 %	47,24 %

Kupfersalz.

$C_8H_9AsO_3Cu$.

Analog dem Bleisalz wurde zur neutralisirten Säure eine Lösung von $CuSO_4$ gegeben. Es fiel sofort ein schön blauer Niederschlag, der nach dem Absetzen abgesaugt und auf Thonplatten getrocknet wurde.

Zur Analyse verwandte ich: 0,3524 g Substanz.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

$$0{,}0956\ CuO = 0{,}0763\ Cu.$$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO_3Cu$	
21,78 % Cu.	21,65 % Cu.

Eisensalz.

$C_8H_9AsO_3Fe$.

Das Eisensalz wurde durch Fällung des Ammonsalzes der Säure mit Eisensulfatlösung erhalten. Zuerst fiel ein weisser Niederschlag, der aber bei weiterem Zusatz sofort eine braune Farbe annahm. Nach dem Trocknen sah das Salz hellbraun aus. Diesem Wechsel der Farbe entsprachen auch zwei verschiedene Salze, wie nachfolgende Analysen zeigen. Der weisse Niederschlag, für sich gesammelt und einer Analyse unterworfen, gab folgende Resultate:

0,3765 g Substanz gaben:

$$0{,}0712\ Fe_2O_3 = 0{,}0498\ Fe = 13{,}2\ \%\ Fe.$$

Ein Salz von der Zusammensetzung: $(C_8H_9AsO_3H)_2Fe$ verlangte nur 10,89 %, dagegen $(C_8H_9AsO_3)_3Fe_2$ 14,07 % Fe.

Der hellbraune Niederschlag aber, mit HNO_3 zerstört und mit NH_3 gefällt, lieferte folgendes Resultat:

0,3005 g Substanz ergaben:

$$0{,}0836\ Fe_2O_3 = 0{,}0585\ Fe.$$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO_3Fe$	
19,72 %.	19,46 %.

Wahrscheinlich ist das sich erst bildende Eisensalz saurer Natur, erst beim Erhitzen mit überschüssiger Eisenlösung geht die Bildung des gelben Salzes vor sich.

Arsenoxylol.

$$\begin{matrix} C_8H_9As \\ \| \\ C_8H_9As. \end{matrix}$$

Zur Darstellung von Arsenoxylol stellte ich mir zuerst frisch phosphorige Säure dar, indem ich Phosphortrichlorid vorsichtig mit Wasser verdünnte und diese Lösung zuerst auf dem Wasserbade und dann auf der Asbestplatte bei einer Temperatur von 180° eindampfte. Es entstand eine dickflüssige Masse, die ich nun mit einer alkoholischen Lösung von Monoxylylarsinoxyd vorsichtig erwärmte. Nach Verlauf einer halben Stunde schied sich ein gelblich-weisser Körper aus. Derselbe löste sich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, jedoch verharzten die Lösungen sehr schnell. In Alkohol und Aether war das Arsenoxylol gar nicht löslich, konnte aber mit beiden sehr leicht gereinigt werden. So gereinigt, brachte ich es auf Thonplatten und liess es ca. 1 Woche im Schwefelsäure-Exsiccator stehen und erhielt dann ein weisses, zur Analyse verwendbares Präparat, welches bei 205° anfing zu sintern und bei 208° vollständig geschmolzen war.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,3915 g Substanz wurden mit Bleichromat-Pulver verbrannt, dieselben lieferten:

0,7620 CO_2 und 0,1870 H_2O.

Berechnet für: $(AsC_8H_9)_2$	Gefunden:
C = 53,33 %	53,07 %
H = 5,00 %.	5,29 %.

In ein Reagensglas gebracht und erhitzt, verpuffte das Arsenoxylol. Es addirt Chlor und Brom; beim fortgesetzten Behandeln mit Chlor wird es zum Tetrachlorid.

Der Vorgang bei der Bildung des Arsenoxylols aus dem Oxyd und phosphoriger Säuren ist folgender:

$$2\,C_8H_9AsO + 2\,H_3PO_3 = (AsC_8H_9)_2 + 2\,H_3PO_4.$$

Es hat also die phosphorige Säure dem Oxyd Sauerstoff entzogen und sich zu Phosphorsäure oxydirt, dadurch ist eine doppelte Bindung zwischen den beiden As-Atomen eingetreten.

Jodoarsenoxylol.

$JAsC_8H_9$

$JAsC_8H_9$.

Da es mir nach mehreren vergeblichen Versuchen nicht gelang, Jodarsenoxylol durch einfachen Zusatz von Jodlösung zu in Alkohol suspendirtem Arsenoxylol darzustellen, und die angestellten Analysen weder auf die Verbindung $(JAsC_8H_9)_2$ noch auf $C_8H_9AsJ_2$ übereinstimmende Resultate gaben, musste ich annehmen, dass sich das Jod an das Arsenoxylol nur mechanisch angelagert hatte, auch war die erhaltene, zwar krystallinische Verbindung nicht einheitlich gelb, sondern die äusseren Randpartien waren dunkler gefärbt. Deshalb setzte ich zu dem in Alkohol suspendirten Arsenoxylol berechnete Mengen Jod und zwar zu der einen Lösung auf

1 Molekül 1 Atom Jod und zu der zweiten auf 1 Molekül 2 Atome Jod; die erste Lösung blieb hell, die zweite war gelb gefärbt. Nach dem Verdunsten der ersten Lösung auf dem Wasserbade schieden sich bald hellgelbe Kryställchen aus, die den Schmelzpunkt 97° hatten und sich in Alkohol und Aether lösten; jedoch neigte die alkoholische Lösung stark zum Verharzen.

0,5780 g der Substanz, mit HNO_3 und der entsprechenden Menge $AgNO_3$ im eingeschlossenen Rohr erhitzt, gaben

$$0{,}4390\ AgJ = 0{,}2372\ J.$$

Berechnet für: $JAsC_8H_9$	Gefunden:
$J = 41{,}36\ \%$ J.	41,03 % J.

Es ist also durch die Analyse bewiesen, dass die beiden Arsenatome nur durch einfache Bindung zusammenhängen.

Den Verdunstungs-Rückstand der zweiten Lösung konnte ich leider nicht näher untersuchen, da er vollständig verharzt war.

Ein Versuch, analog dem Jod, Brom in die Verbindung einzuführen, gelang mir nicht, da die Lösungen ebenfalls verharzten.

Mononitromonoparaxylylarsinsäure.

$C_8H_9(NO_2)AsO(OH)_2$.

Wird Xylylarsinsäure mit concentrirter HNO_3 auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich die Säure allerdings darin auf, eine Einwirkung schien aber nicht stattgefunden zu haben, da beim Eindampfen der Lösung stets beinahe unveränderte Xylylarsinsäure erhalten wurde.

Versuche mit rauchender HNO_3, die sowohl in der Wärme als auch in der Kälte ausgeführt wurden, zeigten, dass die Säure durch Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme vollständig zersetzt wurde. In der Kälte wurde sie zwar angegriffen, jedoch gaben die Analysen keine befriedigenden Resultate:

0,3355 g gaben 0,01484 g N = 4,45 % N,
0,4125 g gaben 0,01884 g N = 4,56 % N,
berechnet für: $C_8H_8(NO_2)AsO(OH)_2$ = 5,09 %.

Deshalb wandte ich die von Valentin und Schwarz-Leipzig dargestellte 100 % HNO_3 an. In einen Kolben, der mit Eis gekühlt wurde, brachte ich zu ca. 20 cbm der 100 % HNO_3 4 g Monoxylylarsinsäure, nachdem beide eine Zeit lang auf einander eingewirkt hatten, verdünnte ich das Gemisch mit Wasser und dampfte ein. Nach einiger Zeit schieden sich am Rande ziemlich lange gelblich-weisse Nadeln aus und der Rest erstarrte zu einem Krystallbrei, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es resultirten schöne weisse Nadeln, die sich in Wasser nur theilweise lösten, in ein Reagensglas gebracht und erhitzt, verpufften sie ziemlich stark unter Feuererscheinung. Der Schmelzpunkt lag bei 205 °.

Die Mononitrosäure, einer Stickstoffbestimmung unterworfen, lieferte folgende Resultate:

0,2068 g Substanz gaben 0,01065 g N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_8(NO_2)AsO(OH)_2$	
5,09 % N.	5,15 % N.

Silbersalz.

$C_8H_8(NO_2)AsO(OAg)_2$.

Die Säure wurde in verdünntem Alkohol gelöst und dann Silbernitrat zugesetzt, wodurch jedoch noch kein Niederschlag erfolgte, erst nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak fiel das Silbersalz als ein weisses Pulver aus. Nach dem Absetzen wurde das Salz abgesaugt und auf Thonplatten getrocknet. Licht musste wie gewöhnlich möglichst abgehalten werden, da es sich sonst zersetzte.

0,3420 g gaben nach der Zersetzung mit HNO_3 und Fällen mit HCl:

0,2015 AgCl = 0,1516 Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_8(NO_2)AsO(OAg)_2$	
44,17 % Ag.	44,32 % Ag.

Nitroarsenoxylol.

Eine Darstellung analog dem Arsenoxylol durch Erwärmen der in Alkohol gelösten Mononitrosäure und phosphoriger Säure war nicht möglich, da auch bei längerem Erwärmen keine Reaction eintrat.

Ich war deshalb gezwungen, die Darstellung auf folgende Weise zu modificiren:

0,5 g der Mononitrosäure wurden mit der 10fachen Menge krystallisirter phosphoriger Säure und der 10fachen Menge Wasser in ein Rohr eingeschlossen und 24 Stunden im Wasserbade erwärmt.

Unten am Boden der Röhre hatte sich ein gelber fester Körper abgeschieden, der nun auf Thonplatten getrocknet wurde.

Das Nitroarsenoxylol war weder in Wasser noch Alkohol, Aether und Benzol löslich, es sah schön gelb aus, konnte aber nicht krystallinisch erhalten werden. Beim Erhitzen verpuffte es leicht und fing bei 165° an zu sintern. Mit Brom und Jod scheint es sich zu verbinden, doch konnte ich leider aus Mangel an Material keine Analyse davon machen.

Toluarsinsäure.

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ AsO(OH)_2 \\ COOH. \end{cases}$$

Analog einer von Weller dargestellten Toluphosphinsäure, versuchte auch ich die CH_3-Gruppe am Xylolreste der Arsenverbindung durch Kaliumpermanganat zu oxydiren.

In der überschüssigen Natronlauge wurde Xylylarsinsäure gelöst und stark verdünnt, dann die entsprechende

Menge Kaliumpermanganat in Wasser gelöst und in kleinen Portionen eingetragen. Der Zusatz von $KMnO_4$ wurde so eingerichtet, dass erst nach eingetretener Entfärbung eine neue Menge hinzugegeben wurde; der ganze Process nahm so die Zeit von drei Tagen in Anspruch.

Nach dieser Zeit war keine Entfärbung mehr bemerkbar; es wurde deshalb das ausgeschiedene Mangansuperoxyd von der blau-violett gefärbten Lösung abfiltrirt und die Lösung abgedampft. Der Rückstand wurde nochmals in HCl gelöst und wieder eingedampft, hierbei ward eine schwache CO_2-Entwickelung bemerkbar; es schien sich demnach ein Theil der gebildeten Säure zersetzt zu haben, in Folge dessen war beim nachherigen Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol die Ausbeute eine ziemlich minimale, und beschloss ich einen anderen Weg einzuschlagen.

In einem ca. 2 Liter fassenden Kolben löste ich in überschüssiger Natronlauge 6 g Xylylarsinsäure, verdünnte sehr stark und setzte den Kolben in ein Wasserbad, das permanent auf 50—60° erwärmt wurde. Nun wurde der Kolben mit einer Turbine nebst Rührapparat in Verbindung gesetzt und aus einem Scheidetrichter, der die berechnete Menge $KMnO_4$ in Wasser gelöst enthielt, langsam in diese Lösung zugetropft.

Nach 6 Tagen war die Oxydation beendet, das noch vorhandene und unveränderte $KMnO_4$ wurde durch eine geringe Menge Alkohol zersetzt und das gebildete MnO_2 abfiltrirt. Das Filtrat wurde znr Trockne eingedampft und es resultirte ein weisses krystallinisches Pulver, das Natriumsalz der Toluarsinsäure; dieses wurde wieder in HCl gelöst und nochmals eingedampft. Der weisse Rückstand wurde nun mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether ausgezogen.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich eine

gelblich-weisse krystallinische Masse aus, die, aus Aether umkrystallisirt, weisse Krystalle bildete.

Die Toluarsinsäure löste sich in Alkohol und Aether, war jedoch in Wasser nur theilweise löslich. Mit wässerigen Alkalien zusammengebracht, entstehen leicht lösliche Salze, die meisten lassen aber bei der Analyse nicht die Basicität der Säure erkennen, da sie keine neutralen Salze sind. Die Säure fängt bei 205° an zu sintern und ist bei 208° vollständig geschmolzen.

Die Ausbeute der auf diese Weise dargestellten Säure ist eine sehr gute zu nennen; sie betrug ca. 50 % der angewandten Substanz.

Eine Verbrennung gab folgende Resultate:

0,4665 g $C_7H_6COOHAsO_3H_2$ lieferten, mit Bleichromat verbrannt:

$$0{,}6265\ CO_2 = 0{,}1708\ C.$$
$$0{,}1550\ H_2O = 0{,}0172\ H.$$

Berechnet für: $C_7H_6COOHAsO_3H_2$	Gefunden:
C = 36,92 %	36,61 %
H = 3,46 %.	3,68 %.

Silbersalz.

$$(C_7H_6)(COOH)AsO{<}^{OAg}_{OAg}.$$

In einer genau mit NH_3 neutralisirten Lösung der Toluarsinsäure in verdünntem Alkohol wurde durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt. Es bildete einen weissen Niederschlag, der aber, trotzdem er vor Licht geschützt aufbewahrt wurde, bald eine unansehnliche Farbe annahm. Auf Thonplatten getrocknet und analysirt, gab das Salz folgende Resultate:

0,2592 g Substanz ergaben:

$$0{,}1557\ g\ AgCl = 0{,}117\ Ag = 45{,}13\ \%\ Ag.$$

Wenn das vorliegende Silbersalz der dreibasischen Toluarsinsäure vollständig neutral wäre, so müsste es nach der Berechnung:

55,76 % Ag

erhalten. Es sind demnach nur annähernd zwei Atome Silber eingetreten, denn einer Formel

$$(C_7H_6)(C.OOH)AsO<\begin{matrix}OAg\\OAg.\end{matrix}$$

entsprechen: 45,56 % Ag.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen für sein mir bewiesenes Wohlwollen und seine freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu Theil werden liess.